

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **89400274.0**

(22) Date de dépôt: **01.02.89**

(51) Int. Cl.: **B 01 J 37/20**
B 01 J 27/049, C 10 G 49/26,
C 10 G 49/12

(30) Priorité: **29.03.88 FR 8804253**

(43) Date de publication de la demande:
04.10.89 Bulletin 89/40

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: **EURECAT EUROPEENNE DE**
RETRAITEMENT DE CATALYSEURS
Quai Jean Jaurès B.P. 45
F-07800 La Voulte-sur-Rhône (FR)

(72) Inventeur: **Berrebi, Georges**
17, rue Barnave
F-26500 Bourg les Valence (FR)

Dufresne, Pierre
67, rue Georges Sand
F-92500 Rueil Malmaison (FR)

(74) Mandataire: **Andreeff, François et al**
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 4, avenue de
Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

(54) **Procédé de présulfuration et de contrôle de l'activité de catalyseur de traitement d'hydrocarbures.**

(57) L'invention concerne un procédé de traitement en deux étapes d'un catalyseur neuf ou régénéré renfermant (a) un support à base d'au moins un oxyde d'un métal ou d'un métalloïde et (b) au moins un métal actif, procédé dans lequel, dans une première étape réalisée "ex-situ" entre 0 et 50° C environ et en l'absence d'hydrogène, on traite le catalyseur à l'aide d'au moins un agent de sulfuration de façon à incorporer partiellement ou totalement cet agent dans la porosité du catalyseur, l'agent de sulfuration étant un polysulfure organique, ledit agent de sulfuration étant utilisé en solution dans un solvant, procédé dans lequel ensuite, dans une deuxième étape, on traite le catalyseur obtenu en première étape, par une méthode dans laquelle (a) on traite (première partie de la deuxième étape) le catalyseur, en l'absence d'hydrogène et en présence d'au moins de la vapeur d'eau ou d'au moins un gaz inerte humide "in-situ" ou "ex-situ", à une température comprise entre 65 et 275° C (b) on traite ensuite ce catalyseur (deuxième partie de la deuxième étape), pendant au moins 1 minute environ à une température d'au moins 275° C, en présence d'hydrogène, le procédé étant caractérisé en ce qu'au cours de la première étape on ajoute, en poids, 0,1 à 10 % d'au moins un composé azoté, poids exprimé en azote, par rapport au poids de polysulfure ou des polysulfures.

EP 0 335 754 A1

Description

PROCEDE DE PRESULFURATION ET DE CONTROLE DE L'ACTIVITE DE CATALYSEUR DE TRAITEMENT D'HYDROCARBURES

La présente invention concerne un procédé de présulfuration de catalyseur de traitement d'hydrocarbures et/ou préconditionnement d'un catalyseur pour être ensuite présulfuré. L'invention apporte un perfectionnement aux brevets européens de la demanderesse EP-B 130850 et EP-B 181254 auxquels on se référera pour l'illustration de la technique.

On rappellera brièvement que souvent l'agent de sulfuration utilisé est dans l'art antérieur soit de l'hydrogène sulfuré pur ou dilué par de l'hydrogène ou par des hydrocarbures gazeux, soit encore du diméthylsulfure dilué par de l'hydrogène, ou d'autres composés sulfurés tels que des sulfures d'alkyle ou des alkylmercaptans, dilués par de l'hydrogène (voir U.S.A. 4,172,027).

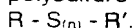
Les métaux des catalyseurs utilisés en raffinage, hydrosulfuration ou en pétrochimie, qu'ils soient neufs ou régénérés, sont le plus souvent sous forme oxydée, parfois sous forme métallique (pour certains métaux des catalyseurs de reforming notamment). Or, les métaux de ces catalyseurs, n'étant souvent actifs que sous forme sulfurée ou au moins partiellement sulfurée, il est donc nécessaire au raffineur ou au pétrochimiste d'opérer une sulfuration du catalyseur préalablement à sa mise en oeuvre.

Actuellement, la régénération des catalyseurs se fait de plus en plus chez un spécialiste de la régénération de catalyseurs, parfois loin de l'unité industrielle. Or, il paraît raisonnable de penser à restituer au raffineur un produit prêt à l'emploi, ce qu'ont permis les procédés efficaces de brevets européens EP.A. 130850 et 181254 dans lesquels un composé sulfuré est incorporé dans la masse catalytique, lequel composé, provoque la sulfuration ou la présulfuration du catalyseur lorsque, ultérieurement, dans la zone réactionnelle (zone de traitement de la charge) ou à proximité immédiate de la zone réactionnelle, le catalyseur sera mis en contact d'hydrogène.

D'une façon plus précise, dans le brevet européen EP.B.130850, le procédé de sulfuration du catalyseur est caractérisé par une étape préliminaire dite d'incorporation dans la masse catalytique, d'un composé sulfuré de nature particulière.

L'étape préliminaire d'introduction d'un composé sulfuré, qu'artificiallement on appelle prétraitement "hors site" ou "ex situ", qu'elle soit effectuée à proximité du site de l'unité industrielle ou à distance plus ou moins grande géographiquement de l'unité industrielle (là où le catalyseur a été régénéré ou là où il a été fabriqué par exemple) ne se fait de toute façon plus au voisinage immédiat du réacteur (on écrit arbitrairement "in situ") c'est-à-dire en tête des réacteurs ou dans des zones plus ou moins en communication directe avec ces réacteurs, nécessitant d'opérer dans des conditions opératoires, (température, pression ou autres), imposées au moins en partie par les conditions opératoires des réacteurs eux mêmes ou des annexes de ces réacteurs (zone d'hydrogénation préalable du catalyseur par exemple).

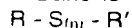
Le procédé d'EP.B.181254 permet, lorsque le catalyseur sera soumis dès son démarrage de préférence sur le site ("in situ") à la réaction classique d'activation en présence d'hydrogène, (généralement au dessus de 100°C), de procéder, ensuite grâce à la présence d'hydrogène sur le site, à la sulfuration au taux requis, stoechiométrique ou non stoechiométrique, du ou des métaux actifs entrant dans la composition du catalyseur. Le procédé consiste à incorporer, dans une première étape en l'absence d'hydrogène, dans la poro-sité du catalyseur neuf ou régénéré au moins un agent de sulfuration, l'agent de sulfuration étant un polysulfure de formule générale :



Ledit agent de sulfuration est utilisé en solution dans un solvant.

Dans la deuxième étape, réalisée "in situ", et de préférence au-dessus de 150°C, on procède à une étape d'activation du catalyseur effectuée en présence d'hydrogène, la quantité requise de soufre se fixant grâce à la présence d'hydrogène, sur le ou les métaux entrant dans la composition dudit catalyseur.

Dans le polysulfure de formule :



n est un nombre entier de 3 à 20, de préférence de 4 à 8 et plus particulièrement de 5 à 7 ; R et R', identiques ou différents, représentent des radicaux organiques renfermant chacun 1 à 150 atomes de carbone par molécule, de préférence soit 10 à 60 atomes de carbone soit à 40 atomes de carbone et plus particulièrement 7 à 16, ces radicaux étant choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles, c'est-à-dire, saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés ou de type naphthénique, les radicaux aryles, les radicaux alkylaryles et les radicaux arylalkyles, ces divers radicaux pouvant comporter au moins un hétéro-atome. R' éventuellement peut également être un atome d'hydrogène.

On peut citer, à titre d'exemple préféré de polysulfure, le dithiododécylpolysulfure (n = 5) où R et R' sont chacun un radical dodécyle.

Ce produit est commercialisé par exemple par ELF AQUITAINE sous le nom TPS 32, notamment parce qu'il contient 32 % poids environ de soufre.

On peut citer également le dithiononylpolysulfure (n = 5) où R et R' sont chacun un radical tertio-nonyle.

Ce produit est commercialisé par ELF AQUITAINE sous le nom TPS 37, notamment parce qu'il contient 37 % poids environ de soufre ou par PENNWALT sous le nom de TNPS.

Pour des raisons de procédure, on peut évidemment utiliser ces agents de sulfuration du type polysulfure

seuls ou en mélange entre eux dans des proportions judicieusement choisies.

La première étape rappelée ci-dessus est effectuée en l'absence d'hydrogène et permet d'obtenir avec une très grande précision le degré de sulfuration total ou partiel demandé par l'utilisateur. Cette incorporation de soufre est effectuée entre 0 et 50°C et de préférence entre 10 et 35°C et de préférence encore à la température ambiante.

L'agent de sulfuration est utilisé, dilué dans un solvant adéquat qui dépend notamment de la nature de l'agent de sulfuration c'est-à-dire de R et R', radicaux qui déterminent la teneur en soufre incorporé dans le catalyseur généralement par capillarité ou par porosité. Les processus de sulfuration varient en fait selon les coupes à traiter ultérieurement en présence des catalyseurs traités conformément à l'invention.

A l'issue de cette première étape, on procède à une deuxième étape qui est scindée en deux parties : La première partie de cette deuxième étape est effectuée in-situ ou ex-situ. La première partie de la deuxième étape est effectuée en l'absence d'hydrogène. Elle est effectuée en présence d'air ou d'un gaz inerte. Selon une méthode préférée, elle est effectuée en présence d'au moins de la vapeur d'eau ou d'au moins de l'air humide ou un gaz inerte humide pendant au moins 5 minutes environ, "in-situ" ou "ex-situ" à une température comprise entre environ 65 et 275°C sous une pression comprise entre environ 0,5 et 70 bars (0,05 et 7 MPa), le catalyseur étant ensuite séché.

De préférence on peut opérer pendant au moins 5 minutes et de préférence au plus 10 heures entre 65 et 265°C, sous une pression comprise entre 0,5 et 70 bars (0,05 et 7 MPa), de préférence entre 85 et 260°C et plus particulièrement entre 95 et 150°C.

Lorsque l'on travaille en présence de vapeur d'eau, celle-ci doit être surchauffée à au moins 110°C.

Lorsque l'on opère en présence de gaz inerte humide ou d'air humide, il convient d'opérer avec une humidité relative de l'ordre de 2 à 60 % en volume à l'étape de séchage, et à une température comprise entre 105 et 200°C, de préférence entre 110 et 170°C. On peut encore utiliser un gaz dont la teneur en eau est comprise entre 50 et 100 % (vapeur d'eau pure), de préférence entre 90 et 100 % et opérer entre 5 minutes et 10 heures sous 0,05 à 7 MPa à une température inférieure à 200°C, de préférence inférieure à 170°C.

Ultérieurement, sur le site ou à proximité du site (sur lequel le catalyseur sera utilisé pour le traitement de diverses charges), lors de la réaction classique d'activation, effectuée en présence d'hydrogène (deuxième étape du procédé de la demande de brevet européen EP.B. 181 254), l'agent de sulfuration introduit dans le catalyseur en quantités prédéterminées, sera capable de donner naissance à de l'hydrogène sulfuré lequel, en présence d'hydrogène, conduira au sulfure ou aux sulfures désirés du ou des métaux présents dans le catalyseur.

Au cours de la deuxième étape, le catalyseur est porté soit à une température égale à au moins 275°C, pendant au moins 1 minute.

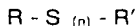
La deuxième partie de la deuxième étape est généralement effectuée in-situ et peut donc se confondre avec le démarrage ou la mise en marche proprement dite de la réaction de raffinage et de pétrochimie pour laquelle est conçu le catalyseur préparé selon la présente invention, dans le cas précisément où une telle réaction est faite au-dessus de 275°C.

Lorsque la température choisie pour la réaction de raffinage ou de pétrochimie est inférieure à 275°C (par exemple, ce peut être le cas des hydrodésulfurations d'essences ou de kérosènes), il suffit alors d'abaisser la température utilisée pour l'activation du catalyseur dans la deuxième partie de la deuxième étape après cette étape à la température convenable pour la réaction de raffinage ou de pétrochimie.

On a constaté que dans la première partie de la deuxième étape, en dépit de l'absence d'hydrogène, le catalyseur se sulfure, c'est-à-dire, que les oxydes des métaux actifs du catalyseur se transforment en sulfures. Ce phénomène s'observe aisément par analyse du catalyseur, lequel d'ailleurs devient noir. Par contre, des tests de chimisorption montrent que tant que le catalyseur n'atteint pas la température de 275°C et ne reste pas au moins quelques minutes à au moins 275°C, ce catalyseur reste démuné d'activité catalytique.

L'invention est un perfectionnement des méthodes rappelées ci-dessous.

L'invention concerne un procédé de traitement en deux étapes d'un catalyseur neuf ou régénéré renfermant (a) un support à base d'au moins un oxyde d'un métal ou d'un métal-oxyde et (b) au moins un métal actif, procédé dans lequel, dans une première étape réalisée "ex-situ" entre 0 et 50°C environ et en l'absence d'hydrogène, on traite le catalyseur à l'aide d'au moins un agent de sulfuration de façon à incorporer partiellement ou totalement cet agent dans la porosité du catalyseur, l'agent de sulfuration étant un polysulfure de formule générale :



où n est un nombre entier de 3 à 20 et où R' représente un atome d'hydrogène ou un autre radical identique ou différent du radical R, ces deux radicaux représentant ainsi chacun un radical organique renfermant 1 à 150 atomes de carbone par molécule, ces radicaux étant choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles, c'est-à-dire, saturés ou insaturés linéaires ou ramifiés ou de type naphénique, les radicaux aryles, les radicaux alkylaryles et les radicaux arylalkyles, ledit agent de sulfuration étant utilisé en solution dans un solvant, le catalyseur étant ensuite éventuellement séché, procédé dans lequel ensuite, dans une deuxième étape, on traite le catalyseur obtenu en première étape par une méthode dans laquelle on traite le catalyseur, en l'absence d'hydrogène et en présence d'au moins de la vapeur d'eau ou d'au moins un gaz inerte humide ou d'air humide pendant au moins 5 minutes environ, "in-situ" ou ex-situ", à une température comprise entre 65 et 275°C, sous une pression comprise entre environ 0,5 et 70 bars (0,05 et 7 MPa), le catalyseur étant à ce stade éventuellement séché avant son utilisation en raffinage notamment, le procédé étant caractérisé en ce

que au cours de la première étape on ajoute en poids, 0,1 à 10 % d'au moins un composé azoté, poids exprimé en azote, par rapport au poids de polysulfure ou des polysulfures. On peut incorporer ainsi à titre d'exemple de l'ordre de 0,1 à 20 % d'additif sur le catalyseur.

L'invention convient particulièrement bien pour les catalyseurs de craquage et d'hydrocraquage d'hydrocarbures et plus généralement pour les réactions de conversion d'hydrocarbures et pour les opérations de raffinage.

Dans la présente invention, on effectue la première étape du procédé de traitement de catalyseur, c'est-à-dire, l'incorporation "ex-situ" du polysulfure dans la porosité du catalyseur, en présence d'au moins un additif qui est un composé azoté organique ou minéral pouvant fournir de l'ammoniac qui dans les conditions de la première étape et de la première partie de la seconde étape va se déposer au moins partiellement sur le catalyseur. On a en effet constaté que l'ammoniac ainsi déposé sur le catalyseur va limiter l'activité du catalyseur, c'est-à-dire, passiver ce catalyseur.

Ultérieurement, lorsque le catalyseur sera mis au contact d'hydrogène dans le catalyseur de raffinage ou de pétrochimie, l'ammoniac se désorbera et le catalyseur retrouvera alors toute son activité. Le procédé selon l'invention permet ainsi un meilleur contrôle de tout le procédé de prétraitement du catalyseur et même une légère amélioration de l'activité du catalyseur. Le procédé selon l'invention implique que la première partie de la première étape soit effectuée en présence au moins de vapeur d'eau ou au moins d'un gaz inerte humide, notamment de l'air humide.

Ainsi conformément à l'invention, on pourra utiliser dans la deuxième étape (a) soit de la vapeur d'eau, (b) soit de l'air humide, (c) soit un mélange de vapeur d'eau ou d'air humide et d'un gaz inerte ou non.

On opérera pendant au moins 5 minutes et de préférence au plus 10 heures entre 65 et 265°C, sous une pression comprise entre 0,5 et 70 bars (0,05 et 7 MPa), de préférence entre 85 et 260°C et plus particulièrement entre 95 et 150°C.

Lorsque l'on travaille en présence de vapeur d'eau, celle-ci doit être surchauffée à au moins 110°C.

Lorsque l'on opère en présence de gaz inerte humide ou d'air humide, il convient d'opérer avec une humidité relative de l'ordre de 2 à 60 % en volume à l'étape de séchage, et à une température comprise entre 105 et 200°C, de préférence entre 110 et 170°C. On peut encore utiliser un gaz dont la teneur en eau est comprise entre 50 et 100 % (vapeur d'eau pure), de préférence entre 90 et 100 % et opérer entre 5 minutes et 10 heures sous 0,05 à 7 MPa à une température inférieure à 200°C, de préférence inférieure à 170°C.

Bref, au cours de la première partie de la deuxième étape, les oxydes des métaux actifs se transforment en sulfures, l'activité catalytique de ces sulfures ne se manifestant que lorsque le catalyseur atteindra 275°C environ, en présence d'hydrogène (deuxième partie de la deuxième étape).

Dans la présente invention, on a donc constaté qu'il était intéressant, au cours de la première étape, d'opérer en présence d'au moins un composé azoté. Ce composé azoté est choisi de préférence dans le groupe constitué par les composés ammoniacés organiques ou minéraux, les composés ammonium quaternaire, l'ammoniac et ses dérivés, les nitrites, les composés nitrile ammonium, les dérivés nitrés, les composés niteux et nitrosés, les composés nitro aromatiques tel le nitro benzène, les amines primaires, secondaires et tertiaires, les diamines et polyamines, les dites amines étant des alkylamines, des arylaminés et des alkylaryl ou arylalkylaminés, par exemple on citera les dérivés triméthylphényl ammonium. On peut citer, parmi les arylamines, l'aniline, la méthylaniline, le diméthylaniline, la diphenylamine, la triphenylamine.

On peut utiliser également les toluidines ortho, méta ou para, les naphthylamines (notamment l'alpha ou le bêta naphthylamine), les composés diazoïques et les azoïques, les composés hydrazoïques, les phénylhydrazines. On peut utiliser également les polyamines aliphatiques et aromatiques, les diamines dérivées du benzène (phénylène diamines), la benzidine, etc., les amides substitués ou non, bisubstitués à l'azote (diacylamides et triacylamides), les amidines, les nitriles, les uréthènes, l'urée, les urées substituées, les amino-urées (semi-carbazides), l'amidinothiourée, les thiourées, les guanidines, les cyanamides, les phénol nitrés, les amino alcools, les amino phénols, les acides aminés, les composés azotés hétérocycliques, par exemple, les pyrroles et ses homologues, les pyrrolines et leurs homologues, les pyrrolidines et leurs homologues, les polypyrrroles, les dipyrrolylméthanones, les porphyrines, les indoles ou benzopyrroles, les hydroxy-indoles ou céto-indolines, les composés poly-indoliques, les composés du groupe de l'iso-indole, du carbazole (dibenzopyrrole), la piperidine et ses composés, la pyridine et ses composés tels que les alkylpyridines (picoline, lutidine, etc.) les pyridones, la piperidine et dérivés, les polypyridine (quinoléine et dérivés, la quinaldine, l'acide quinaléique et ses homologues, les acridines, l'isoquinoléine, les pyrazoles et dérivés (pyrazolines, pyrazolones), les glyoxalines ou ididazoles, les furazannes, les triazoles, le 3-amino 5 mercapto 1,2,4 Triazole, les benzotriazoles (ou azimide), la tétrazole, les diazines, notamment les ortho, para et méta pyridazines, le pyridazine, les pyrimidines (dont l'uracile), les pyrazines, les pipérazines, les dicéto-pipérazines, les triazines, notamment l'acide cyanurique et les tétrazines, le 2,5 Diamercapto 1,3,4 thiadiazole, les composés à cycle pyrimidinique condensé au cycle imidazole (acide urique par exemple), les alcaloïdes aminés, etc. et d'une façon générale tous les composés azotés pouvant fournir de l'ammoniac.

On utilisera, en poids, avantageusement 0,1 à 10 % de composé azoté, poids exprimé en azote, de préférence 0,2 à 5 % et plus particulièrement 0,9 à 1,2 % du ou des composés azotés choisis, par rapport au poids du polysulfure ou des polysulfures utilisés.

Le ou les additifs peuvent être ajoutés, par exemple, avec la solution du ou des polysulfures utilisés, soit à l'état pur, soit dissous dans un solvant adéquat. Ce solvant peut être du même type que le solvant choisi pour dissoudre le polysulfure, à savoir, par exemple :

- une essence légère bouillant par exemple entre environ 60 à 95 °C,
- une essence de type hexane bouillant entre 63 et 68°C environ,
- une essence de type F bouillant entre environ 100 et 160 °C et contenant généralement 10 à 20 % d'hydrocarbures aromatiques, par exemple 15 % (en volume),
- une essence du type "white spirit" bouillant entre environ 150 et 250°C et renfermant généralement 14 à 22 % d'hydrocarbures aromatiques, par exemple 17 %, en volume,
- toute coupe hydrocarbonée ou non, équivalente aux essences précédentes.

Le ou les composés azotés selon l'invention, peuvent être utilisés dans un autre solvant adéquat tel que, par exemple, l'eau, les alcools (méthanol, éthanol, propanol, etc.) ou d'autres liquides minéraux ou organiques connus pour dissoudre les composés azotés choisis.

EXEMPLES :

Dans les exemples qui vont suivre, on va étudier, pour un hydorraffinage d'une coupe hydrocarbonée l'incidence de la méthode de régénération de catalyseur adoptée.

La coupe que l'on se propose d'hydorraffiner est une charge modèle renfermant en poids :

20 % de toluène

2 % de thiophène

78 % de cyclohexane

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Température : 350 °C

Pression totale : 60 bars (6 MPa)

VVH (vitesse spatiale) : 2 litres charge/litre catalyseur/heure

H₂/HC (Hydrogène/hydrocarbures) : 350 l/h

Durée du traitement : 48 heures

Volume du catalyseur mis en jeu : 40 cc dans les 3 exemples 1 à 3 en vue de déterminer la voie donnant les meilleures performances.

L'analyse des effluents est effectuée par chromatographie en phase gazeuse. On mesurera dans chaque test l'activité en hydrogénation ("A") du toluène et l'activité en isomérisation ("I") du cyclohexane en méthylcyclopentane ;

$$A = \text{Log} \frac{1}{1 - X}$$

(logarithme népérien) où X est le taux de conversion du toluène, c'est-à-dire,

$$X = \frac{\sum P}{\sum T}$$

$\sum P$ représentant la somme des titres molaires des produits de conversion du toluène (méthylcyclohexane, éthylcyclopentane et les diméthylcyclopentanes) et $\sum T$ représentant la somme $\sum P$ + titre de toluène résiduel.

X est compris entre 0 et 1, X étant égal à 1 pour une conversion à 100 % du toluène.

$$I = 100 \times \frac{\text{Titre molaire du méthylcyclopentane}}{\text{Titre molaire en méthylcyclopentane}}$$

$$+ \text{ titre molaire en cyclohexane résiduel})$$

(l'activité en isomérisation I permet de mesurer l'acidité du catalyseur).

Le catalyseur utilisé est un catalyseur commercial de la société Procatalyse HR 346 renfermant en poids 3 % d'oxyde de Nickel NiO et 14 % d'oxyde de molybdène MoO₃, ces composés de métaux actifs étant déposés sur une alumine. On a aussi utilisé un catalyseur commercial de la Société PROCATALYSE : HYC 642 renfermant des oxydes de nickel et de molybdène sur un support zéolithique.

D'autres catalyseurs d'hydrocracking sur support zéolithique tels que HTY ou S 5030 de la Société SHELL CHEMICAL ou encore les HC 14, HC 16 ou HC 22 de la Société UNOCAL (catalyseurs à base d'oxydes de nickel et de molybdène ou d'oxydes de nickel et de tungstène) ont notamment été utilisés.

Exemple 1 : (comparatif)

Dans cet exemple, on procède à une sulfuration du catalyseur en opérant selon la méthode du brevet européen EP-B-181254 en deux étapes :

Première étape :

On utilise pour la présulfuration du catalyseur, le TPS 37, fabriqué par ELF AQUITAINE et renfermant environ 37 % en poids de soufre environ, (la formule a été donnée dans la partie générale de cette demande de brevet); pour que l'ensemble du polysulfure soit adsorbé, il faut utiliser un volume de réactif (polysulfure + solvant du polysulfure) égal au volume d'imprégnation de la charge de catalyseur traité. C'est la connaissance de ce volume poreux total, ou volume d'imprégnation, qui détermine la quantité de solvant à utiliser. Dans le cadre du présent essai, ce volume, pour 100 g de catalyseur, est de 45 ml en moyenne (dont 60 % de solvant et 40 % de polysulfure). Le solvant utilisé est un White Spirit (température d'ébullition entre 150 et 250°C).

On utilise la stoechiométrie en soufre nécessaire pour sulfurer ultérieurement la totalité des oxydes (NiO, MoO₃) soit 7,1 % S. On procède ainsi à l'imprégnation à sec du catalyseur, suivie d'une évaporation sous 10 mm de mercure (13 600 Pa) ou sous courant de gaz inerte.

Deuxième étape :

1. Première partie de la deuxième étape :

Le catalyseur est introduit dans le réacteur. On met le réacteur sous la pression d'un bar en présence d'air. (On obtiendrait les mêmes résultats sous une pression plus élevée, par exemple 60 bars). On chauffe le catalyseur pendant 1 heure.

On opère un test T_c réalisé à 150°C.

Le catalyseur devient noir, avec dépôt d'eau. Le SO₂ dans les effluents gazeux est mesuré à l'aide d'un analyseur infrarouge de marque COSMA.

La teneur en soufre en poids, dans le catalyseur après le test est le suivant :

% S = 5,95

2. Deuxième partie de la deuxième étape et tests d'hydroraffinage :

On met le réacteur sous atmosphère d'hydrogène, à froid. La pression est portée à 60 bars et la température à 150 °C.

Les tests d'hydroraffinage sont effectués comme suit : on procède à l'injection de la charge à convertir puis on porte la température à 300°C pendant 1 heure puis à 350°C pour le test.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous

	T _c	T' _c
A	0,83	1,10
I	0,74	1,03

Pendant la première partie de la deuxième étape, on opère également non pas en présence d'air mais avec un mélange de 5 % en volume d'air d'une part et de 95 % en volume de vapeur d'eau initialement surchauffée à 115°C d'autre part (essai T'_c).

Exemple 2 (selon l'invention) :

On procède comme dans l'exemple 1. Toutefois, la première étape est effectuée ici en présence d'aniline.

On utilise 1 % en poids d'azote par rapport au polysulfure organique. Comme on utilise 40 grammes environ de polysulfure, on utilise une quantité d'aniline fournissant 0,4 gramme d'azote, soit, puisque la masse moléculaire d'aniline est 93 et le poids atomique de l'azote 14 :

$$93 \times 0,4$$

$$\frac{\quad}{14} = 2,66 \text{ grammes d'aniline (0,029 mole)}$$

$$14$$

Ces 2,66 grammes d'aniline sont ajoutés dans le white spirit qui sert de solvant au polysulfure organique.

Les résultats des tests T_{1c} (correspondant à T_c dans l'exemple comparatif) et T'_{1c} (correspondant à T'_c dans l'exemple comparatif) sont les suivants :

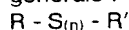
	T _{1c}	T' _{1c}
A	0,81	1,16
I	0,62	1,07

Ces résultats montrent d'une part que la technique selon l'invention est efficace quand la première partie de la deuxième étape est effectuée en présence d'eau mais d'autre part, que cette même technique est mauvaise

quand on n'opère pas en présence d'eau et donne même des résultats légèrement inférieurs à ceux obtenus dans EP-B-181254.

Revendications

1. Procédé de traitement en deux étapes d'un catalyseur neuf ou régénéré renfermant (a) un support à base d'au moins un oxyde d'un métal ou d'un métalloïde et (b) au moins un métal actif, procédé dans lequel, dans une première étape réalisée "ex-situ" entre 0 et 50°C environ et en l'absence d'hydrogène, on traite le catalyseur à l'aide d'au moins un agent de sulfuration de façon à incorporer partiellement ou totalement cet agent dans la porosité du catalyseur, l'agent de sulfuration étant un polysulfure de formule générale :



où n est un nombre entier de 3 à 20 et où R' représente un atome d'hydrogène ou un autre radical identique ou différent du radical R, ces 2 radicaux représentant ainsi chacun un radical organique renfermant 1 à 150 atomes de carbone par molécule, ces radicaux étant choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles, c'est-à-dire, saturés ou insaturés linéaires ou ramifiés ou de type naphénique, les radicaux aryles, les radicaux alkylaryles et les radicaux arylalkyles, ledit agent de sulfuration étant utilisé en solution dans un solvant, le catalyseur étant ensuite éventuellement séché, procédé dans lequel ensuite, dans une deuxième étape, on traite le catalyseur obtenu en première étape par une méthode dans laquelle on traite le catalyseur, en l'absence d'hydrogène et en présence d'au moins de la vapeur d'eau ou d'au moins de l'air humide ou un gaz inerte humide pendant au moins 5 minutes environ, "in-situ" ou "ex-situ", à une température comprise entre 65 et 275°C, sous une pression comprise entre environ 0,5 et 70 bars (0,05 et 7 MPa), le catalyseur étant à ce stade éventuellement séché. On traite ensuite ce catalyseur (deuxième partie de la deuxième étape), pendant au moins 1 minute environ à une température d'au moins 275°C, en présence d'hydrogène, le procédé étant caractérisé en ce que au cours de la première étape on ajoute en poids, 0,1 à 10 % d'au moins un composé azoté, poids exprimé en azote, par rapport au poids de polysulfure ou des polysulfures.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel au cours de ladite deuxième étape, on opère en présence d'un gaz inerte humide ou d'air humide avec une humidité relative de l'ordre de 2 à 60 % en volume, à une température comprise entre 105 et 200°C.

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel la température de ladite deuxième étape est comprise entre 110 et 170°C, la durée de cette deuxième étape étant comprise entre 5 minutes et 10 heures environ.

4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel au cours de ladite deuxième étape, on opère pendant une période de temps comprise entre 5 minutes et 10 heures, à une température inférieure à 200°C, en présence d'un gaz humide inerte dont la teneur en eau est comprise entre 50 et 100 % (vapeur d'eau pure).

5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4 dans lequel au cours de ladite deuxième étape, ledit gaz est de l'air humide.

6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel dans la deuxième étape on utilise au moins de la vapeur d'eau surchauffée à une température supérieure à 110°C.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ledit composé azoté est choisi dans le groupe constitué par les composés ammoniacaux organiques ou minéraux, les composés ammonium quaternaire, l'ammoniac et ses dérivés, les nitrites, les composés nitrile ammonium, les dérivés nitrés, les composés nitreux et nitrosés, les composés nitro-aromatiques, les amines primaires, secondaires et tertiaires, les diamines et polyamines, les toluidines, les naphtylaminés, les composés diazoïques et les azoïques, les composés hydrazoïques, les phenylhydrazines, les polyamines, les diamines dérivés du benzène, les amides, les amidines, les nitriles, les uréthanes, l'urée, les urées substituées, les amino-urées, les thio-urées, les guanidines, les cyanamides, les phénol nitrés, les amino-alcools, les amino-phénols, les acides aminés, les composés azotés hétérocycliques.

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel ledit composé azoté est une amine primaire, secondaire ou tertiaire choisie dans le groupe constitué par les alkylamines, les arylamines, les alkylarylaminés et les arylalkylaminés.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le composé azoté est choisi dans le groupe constitué par la monométhylaniline, la diméthylaniline, l'aniline, la diphenylamine, la triphenylamine et les dérivés triméthyl phényl ammonium.

10. Procédé selon la revendication 7 dans lequel les composés hétérocycliques sont choisis dans le groupe constitué par les pyrroles et ses homologues, les pyrrolines et leurs homologues, les pyrrolidines et leurs homologues, les polypyrroles, les dipyrrolyméthanes, les porphyrines, les indoles ou benzopyrroles, les hydroxy-indoles ou céto-indolines, les composés polyindoliques, les composés du groupe de l'iso-indole, du carbazole (dibenzopyrrole), la piperidine et ses composés, le pyridine et les composés alkyl-pyridines, les pyridones, la piperidine et dérivés, les polypyridine, la quinaldine, l'acide quinoxalique et ses homologues, les acridines, l'isoquinoléine, les pyrazoles et dérivés, les glyoxalines, les furazannes, les triazoles, les benzotriazoles, la tétrazole, les diazines, les pyridazine, les pyrimidines, les

pyrazines, les pipérazines, les dicéto-pipérazines, les triazines, les composés à cycle pyrimidinique condensé au cycle imidazole et les alcaloïdes.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 appliqué soit au traitement d'un catalyseur neuf, préalablement à son emploi, soit appliqué au traitement d'un catalyseur, préalablement à son emploi, ledit catalyseur venant d'être soumis à une régénération hors site.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 appliqué à des catalyseurs notamment d'hydrocraquage, de craquage et des conversions d'hydrocarbures.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 40 0274

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
D, A	EP-A-0 181 254 (EURECAT) ---		B 01 J 37/20 B 01 J 27/049 C 10 G 49/26 C 10 G 49/12
A	US-A-4 725 569 (W.J. TUSZYNSKI et al.) ---		
A	US-A-4 725 571 (W.J. TUSZYNSKI) ---		
A	US-A-4 048 058 (R.D. PETERSEN et al.) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			B 01 J C 10 G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06-06-1989	Examinateur THION M.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1501 03.82 (P0402)